

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-502874

(P2003-502874A)

(43) 公表日 平成15年1月21日 (2003.1.21)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 L 29/786		C 0 8 J 7/00	Z 2 H 0 9 2
C 0 8 J 7/00		G 0 2 F 1/1368	4 F 0 7 3
G 0 2 F 1/1368		H 0 1 L 29/78	6 1 8 B 5 F 1 1 0
H 0 1 L 51/00		29/28	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2001-505082(P2001-505082)  
(86) (22) 出願日 平成12年6月21日 (2000.6.21)  
(85) 翻訳文提出日 平成13年12月21日 (2001.12.21)  
(86) 国際出願番号 P C T / G B 0 0 / 0 2 4 0 4  
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 0 7 9 6 1 7  
(87) 国際公開日 平成12年12月28日 (2000.12.28)  
(31) 優先権主張番号 9 9 1 4 4 8 9 . 1  
(32) 優先日 平成11年6月21日 (1999.6.21)  
(33) 優先権主張国 イギリス (G B)  
(31) 優先権主張番号 9 9 2 8 4 3 5 . 8  
(32) 優先日 平成11年12月1日 (1999.12.1)  
(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

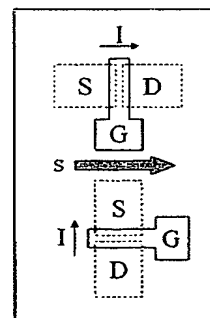
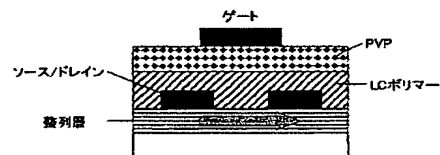
(71) 出願人 ケンブリッジ ユニバーシティ テクニカル サービスズ リミティド  
イギリス国, ケンブリッジ シービー2  
1 ディーエス, トリニティー レーン, ジ  
オールド スクールズ  
(72) 発明者 ヘニング シリングハウス  
イギリス国 ケンブリッジ シービー3  
0 ディーエス チャーチル カレッジ  
(72) 発明者 リチャード ヘンリー フレンド  
イギリス国 ケンブリッジ シービー3  
9 エルジー パートン ロード 37  
(74) 代理人 弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機 T F T 用の配列されたポリマー

(57) 【要約】

ポリマーを含む半導体活性層を有する電子デバイスを製造する方法であって、ポリマーを液晶相とすることによってポリマー鎖を互いに平行に整列させることを含む方法。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 ポリマーを含む半導体活性層を有する電子デバイスの製造方法であって、ポリマーを液晶相とすることにより、ポリマーの鎖を互いに平行に整列させることを含む方法。

【請求項 2】 前記デバイスがトランジスタである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 液晶相がネマチックまたはスメクチック相である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記ポリマーを液晶相とする工程が、ポリマーを加熱することを含む前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 5】 前記加熱工程の後にポリマーを急冷する工程を含む請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 前記急冷工程が、前記ポリマーを無定形ガラス状にするような工程である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 トランジスタのチャネルを前記ポリマー鎖の整列方向に平行に配向させるよう、前記活性層に対応する位置にトランジスタのソースおよびドレイン電極を形成することを含む前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 8】 前記ポリマーの整列を誘導することのできる前記整列層の上に、ポリマーを被着 (depositing) させることを含む前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 9】 基板を機械的に研摩することによって前記整列層を形成する工程を含む前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 10】 前記ポリマーが、半導体ポリマーである前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 11】 前記ポリマーが、毛羽立ち棒 (a Hairy rod) 状液晶ポリマーである前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 12】 前記ポリマーが、硬質棒 (a rigid rod) 状液晶ポリマーである前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 13】 前記ポリマーが、共役ポリマーである前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 14】 前記半導体ポリマーが、ポリフルオレンホモポリマーまたはポリフルオレンベースのコポリマーである前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 15】 前記半導体ポリマーが、ポリフルオレンホモポリマーまたはポリフルオレンベースのブロックコポリマーである前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 16】 前記半導体ポリマーが F8 または F8T2 である前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 17】 溶液から半導体ポリマーを被着させる工程を含む前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 18】 第二ポリマー層を被着させる前に、不溶性に変えられていない溶液処理ポリマー層の上に第二ポリマー層を溶液被着させることによって、トランジスタの活性界面を形成する工程を含む前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 19】 前記第二層が、トランジスタのゲート絶縁体で構成されている請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】 前記第二層が PVP を含む請求項 18 または 19 に記載の方法。

【請求項 21】 前記半導体活性層が前記溶液処理ポリマー層である請求項 18～20 のいずれかに記載の方法。

【請求項 22】 前記溶液処理ポリマー層が、非極性有機溶媒に可溶性であるが極性溶媒には不溶性である請求項 18～20 のいずれかに記載の方法。

【請求項 23】 前記第二ポリマー層は、前記溶液処理ポリマー層が溶解しない極性有機溶媒から被着される請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】 前記第二ポリマー層の溶液被着が、前記整列工程の後に行われる請求項 18～23 のいずれかに記載の方法。

【請求項 25】 前記ポリマー鎖が、一軸整列で配列される前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 26】 前記ポリマー鎖が、一軸一領域整列で配列される前記い

れかの請求項に記載の方法。

【請求項 27】 前記ポリマー鎖が、部分平行整列領域で整列される前記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 28】 前記請求項のいずれかに記載の方法によって製造された電子デバイス。

【請求項 29】 前記請求項 28 に記載のトランジスタを含んでいる論理回路。

【請求項 30】 少なくとも一つの光学デバイスを含んでいる前記請求項 29 に記載の論理回路。

【請求項 31】 前記請求項 28 に記載のトランジスタを含んでいる活性マトリックス・ディスプレイ。

【請求項 32】 前記ポリマーを液晶相とすることにより、ポリマー鎖を互いに平行に整列させた半導体活性層を有する電子デバイス。

【請求項 33】 前記半導体層が、少なくとも二つの共有結合によって各々結合された共役モノマー単位の第一ブロックと、第一ブロックのものとは異なるモノマー単位の第二ブロックとを有するブロックコポリマーを含み、該ブロックコポリマーが、 $3.0\text{ eV}$  または  $3.5\text{ eV}$  より大きい電子親和力を有している電子デバイス。

【請求項 34】 前記半導体層が、少なくとも二つの共有結合によって各々結合された共役モノマー単位の第一ブロックと、第一ブロックのものとは異なるモノマー単位の第二ブロックとを有するブロックコポリマーを含み、該ブロックコポリマーが、 $5.5\text{ eV} \sim 4.9\text{ eV}$  の範囲のイオン化ポテンシャルを有している電子デバイス。

【請求項 35】 前記モノマー単位の第一ブロックが、フルオレン誘導体、はしご型 (a ladder-type) フェニレンおよびインデノフルオレン誘導体を含む群の一つ以上を含み、モノマー単位の第二部ブロックが、チオフェン誘導体、トリアリールアミン誘導体およびベンゾチアジアゾール誘導体を含む群の一つ以上を含む、請求項 33 または 34 に記載の電子デバイス。

【請求項 36】 前記半導体層が F8、F8T2 または TFB を含む請求項

33～35に記載の電子デバイス。

【請求項37】 前記ポリマーを液晶相とすることにより半導体層の鎖が互いに平行に整列されている請求項33～36のいずれかに記載の電子デバイス。

【請求項38】 前記半導体層が、そのガラス転移点より高い温度から急冷することによってガラス状にされている請求項33～36のいずれかに記載の電子デバイス。

【請求項39】 前記半導体層が、そのガラス転移点より高い温度から周囲温度に急冷することによってガラス状にされている請求項38に記載の電子デバイス。

【請求項40】 前記半導体層が、そのガラス転移点より高い温度から室温に急冷することによってガラス状にされている請求項39に記載の電子デバイス。

【請求項41】 前記請求項32～40のいずれかに記載のポリマートランジスタ。

【請求項42】 前記デバイスがトランジスタである請求項32～41のいずれかに記載の電子デバイス。

【請求項43】 前記デバイスが薄膜トランジスタである請求項42に記載の電子デバイス。

【請求項44】 トランジスタのチャネルが、前記整列ポリマー鎖の方向に実質的に平行に配向される請求項42または43に記載の電子デバイス。

【請求項45】 前記活性層の直ぐ下に整列層を含む請求項32～44のいずれかに記載の電子デバイス。

【請求項46】 前記ポリマーが半導体ポリマーである請求項32～45のいずれかに記載の電子デバイス。

【請求項47】 前記ポリマーが無定形ガラス状である請求項32～46のいずれかに記載の電子デバイス。

【請求項48】 ポリマーを含む半導体活性層を有する電子デバイスを製造する方法であって、ポリマーを液晶相とすることによりポリマーの鎖に平行な整列を誘導することを含む方法。

【請求項 49】 ポリマーを含む半導体活性層を有する電子デバイスを製造する方法であって、ポリマーを液晶相とする工程を含む方法。

【請求項 50】 ポリマーを含む半導体活性層を有する電子デバイスを製造する方法であって、ポリマーを液晶相とすることにより領域内のポリマーの鎖を整列させることを含む方法。

【請求項 51】 ポリマーを含む半導体活性層を有する電子デバイスを製造する方法であって、それを液晶相とすることによって、電子デバイスの層内で好ましい一軸方向に配向した一領域としてポリマー鎖を整列させることを含む方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、整列ポリマー、特にポリマー薄膜トランジスタなどのデバイスに用いるのに好適な整列ポリマーと、該ポリマーを整列させる方法に関するものである。この整列ポリマーは、好ましくは実質的に平行に整列させた液晶共役ポリマーである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体共役ポリマー電界効果トランジスタ(FET)は、軟質プラスチック基板に対する溶液処理に基づく集積論理回路(C. Druryら, APL 73, 108 (1998))および光電デバイス(H. Sirringhausら, Science 280, 1741 (1998))の基本要素として潜在的用途を有している。高い電荷担体移動度を得るための主な基準は、活性半導体ポリマーの高い構造規則性にあることが見出された。

## 【0003】

一部のポリマーは、「ラングミュア-ブロッグット」(Langmuir-Blodgett: LB)被着(R. Silero, Chem. Mater. 10, 2284 (1998))、「延伸整列」(D. Bradley, J. Phys. D 20, 1389 (1987))、または「共役ポリマーフィルムの研磨」(M. Hamaguchiら, Appl. Phys. Lett. 67, 3381 (1995))などの処理技術を採用することによって、薄膜におけるポリマー鎖を一軸整列に誘導できることが知られている。ポリマーFETデバイスは、延伸整列(P. Dyreklevら, Solid State Communications 82, 317 (1992))およびLB被着(J. Palomoら, Thin Solid Films 210/211, 283 (1992))によって製造される一軸整列ポリマーフィルムを用いて製造されてきた。しかし、これらの研究における電界効果移動度(the field-effect mobilities)は低かった( $< 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )。

## 【0004】

薄いポリマーフィルムの局所的規則性は、一部のポリマーが自己組織化する傾向を利用することによって達成できる。一つの例は、硬質の主鎖と軟質の側鎖の

相分離によってラメラ型規則構造を形成し得るポリ-3-ヘキシルチオフェン (P3HT) である。好適な被着技術および基板の化学的変性を利用することによって、基板表面に対してポリマーの優先配向規則領域を誘導することができる。現在、P3HTは、ポリマーFETについて知られている最も高い電界効果移動度 ( $0.05 \sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) を生じる (H.Sirringhausら, Science 280, 1741 (1998))。これら既知のデバイスには、フィルム平面におけるポリマー鎖の優先的一軸整列は見られない。

#### 【0005】

一部の共役ポリマーおよび低分子は、液晶 (LC) 相を示す。定義によると、液晶相は、分子が空間において優先配向を示す物質の状態である。この整列は、通常、ディレクタと呼ばれるベクトルに対し整列していると考えられる。固体や結晶状態とは異なり、LC相における分子の位置は、少なくとも一つの方向にランダムに分散されている。配向および残りの分子配列の規則性のタイプによって、ネマチック、コレステリックおよびスメクチックLC相に区別される。ネマチック相は、長距離の配向を有しているが、位置の規則性はない。スメクチック相は、分子が自己会合して、相法線に対して均一な分子配向を有しているが、位置の規則性を有さないか、または二次元 (2D) 相において低減された位置の規則性を有する層の積重ねからなる二次元 (2D) 層構造によって特徴付けられる。

#### 【0006】

LC相は、主として、有意な形状異方性を有するポリマー/分子において発生する。共役LCポリマーの例は、硬質棒状 (rigid-rod) 共役幹を有する主鎖と短い軟質の側鎖、いわゆる毛羽立ち棒状 (hairy-rod) または硬質棒状ポリマーである。それらの例は、ポリ-アルキルフルオレン (M. Grellら, Adv. Mat. 9, 798 (1998)) またはラダー型ポリ-p-フェニレン (U. Scherfら, Makromol. Chem., Rapid. Commun. 12, 489 (1991)) である。もう一つのタイプのLCポリマーは、側鎖に軟質非共役幹および硬質共役単位を有する側鎖ポリマーである。

#### 【0007】

特別な種類の液晶有機分子は、ヘキサベンゾコロネン (HBC) (P. Herwigら, Adv. Mater. 8, 510 (1996)) またはトリフェニレン (D. Adamら, Nature 371,



141 (1994)) などの硬質2Dコアと軟質側鎖を有する円板状分子である。これらは、円板状共役コアの $\pi$ - $\pi$ 積層によって一次元カラムを形成する、所謂ディスクティック・メソフェーズを形成する傾向がある(図8)。

#### 【0008】

LC相は、高温で未希釈有機材料(サーモトロピック相)において、または有機材料が十分に高い濃度で溶媒に溶解される場合(リオトロピック相)に典型的に発生する(例えば、A. M. Donald, A. H. Windle, *Liquid Crystalline Polymers*, Cambridge Solid State Science Series, R. W. Cahn, E. A. Davis, I. M. Ward編, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1992)を参照)。

#### 【0009】

LCポリマーは、適宜の処理技術によって一軸整列させることができる。整列サンプルにおいて、ディレクタの配向、すなわち、例えば、LCポリマー主鎖におけるポリマー鎖の優先配向は、 $\mu\text{m}$ ~ $\text{mm}$ より大きい巨視的距離にわたって均一である。これは、FETデバイスにおける実際のチャネル長のスケールである。整列は、剪断力または流動性によって、または基板の平面において一軸異方性を示す整列層を有する基盤上にLCポリマーを被着させることによって誘導できる。整列層は、機械研磨されたポリイミドなどの有機層(M. Grellら, *Adv. Mat.* 9, 798 (1998))であつてもよいし、傾斜角をもって基板上に蒸着させた層であつてもよいし、または溝付き表面を有する層であつてもよい。LC分子を整列させるために用いることのできる様々な技術の評論誌としては、例えば、J. Cognard, *J. Molec., Cryst. Lig. Cryst. Suppl. Ser. 1*, 1 (1982)を参照されたい。

#### 【0010】

特に魅力的な技術は、研磨よりも機械的損傷を受けにくい光整列である。感光性ポリマーは、直線偏光(linearly polarized light)に暴露することによって重合させる。偏光平面は、感光性ポリマー鎖の優先配向を定める。こうした層は、広範な液晶ポリマーと低分子に関する整列層として用いることができる(M. Schadtら, *Nature* 381, 212 (1996))。

#### 【0011】

一軸整列液晶ポリマーは直線偏光を生じるため、活性発光層として発光ダイオードポリマーに組み込まれてきた (M. Grellら, Adv. Mat. 9, 798 (1998); G. Lussenら, Liquid Crystals 21, 903 (1996))。

#### 【0012】

欧州特許公報第0786 820 A2号は、有機半導体層が研摩ポリイミド層などの配向フィルムと接触している有機薄膜トランジスタの構造を開示している。配向フィルムは、有機半導体層が配向フィルムの上に被着されるとき、有機半導体層の整列を誘導する傾向がある。しかし、大多数の有機半導体材料について、特に、溶液から処理された共役ポリマーについて、有機半導体に整列を誘導させるには、配向フィルム上への被着だけでは十分でない。

#### 【0013】

国際特許公報第WO99/10929号およびWO99/10939号は、架橋層構造の構築とその構造に相互接続を形成する方法を包含する、ポリマー電界効果トランジスタの製法を開示している。各層は、次の相を溶液被着する前に不溶性の形態に変える。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の第一の態様によると、ポリマーを含む半導体活性層を有する電子デバイスを製造する方法であって、ポリマーを液晶相とすることによってポリマーの鎖を互いに平行に整列させることを含む方法を提供する。本発明のこの態様は、こうした方法によって製造される電子デバイスをも提供する。

#### 【0015】

本発明の第二の態様では、ポリマーを液晶相とすることによってポリマー鎖を互いに平行に整列させた半導体活性層を有する電子デバイスを提供する。鎖は互いに平行に整列させるのがよい。

#### 【0016】

少なくとも局部配向領域内に、さらに好ましくは、より広い範囲にわたって、ポリマー鎖の平行整列が一軸の整列を示すため、鎖の整列は、適切には一軸整列と呼ばれる。

## 【0017】

電子デバイスは、好ましくはスイッチ開閉デバイスである。電子デバイスは、より好ましくはトランジスタ、さらに好ましくは薄膜トランジスタである。従って、このデバイスは、ポリマートランジスタであってもよい。

## 【0018】

前記液晶相は、ネマチック相であってもよいし、スメクチック相であってもよい。

## 【0019】

ポリマーを液晶相とする工程は、適切にはポリマーを加熱する工程を含む。好ましくは、ポリマーを冷却してその構造を固定する後工程が含まれる。冷却は、好ましくは十分な急冷とし、冷却後にポリマーは好ましい一軸方向の整列を保持する。十分に急冷すると、ポリマーは冷却後に無定形ガラス状になり得る。冷却は、好ましくはポリマーのガラス転移点より高い温度から行われる。冷却は、好適には周囲温度、例えば室温（20℃）までである。

## 【0020】

前記方法は、トランジスタのチャネルをポリマー鎖の整列方向に対して平行に配向させるよう、活性層に関する位置にトランジスタのソースとドレイン電極を形成することが含まれる。従って前記デバイスは、ポリマー鎖の整列方向に対して平行に配向するチャネルを有することができる。

## 【0021】

この方法は、好ましくは、ポリマーの整列を誘導すべき整列層の上にポリマーを被着することを含む。この方法は、例えば、基板を機械研磨することにより整列層を形成する工程を含むことが好ましい。

## 【0022】

好ましくは、ポリマー鎖の平行整列は、少なくとも100nm、さらに好ましくは少なくとも1μm、最も好ましくは少なくとも10μmの距離／領域サイズにわたる。

## 【0023】

ポリマー鎖は、電気デバイスの全面にわたって一領域一軸整列を有する。しか

し、この整列が局所的にしか発生しない場合、すなわち、ポリマーが、当該デバイスの作用面内に位置するランダムに配向したディレクタを有する多数の領域を伴う多領域構造である場合、性能の改善は既に得られている。各領域におけるポリマー鎖は、LC相にされることで、ディレクタに対し平行に一軸整列するであろう。

#### 【0024】

該ポリマーは半導体ポリマーであってもよく、硬質棒状液晶ポリマーであってもよい。該ポリマーは共役ポリマーであってもよいし、ポリフルオレンポリマー、例えば、ポリフルオレンホモポリマーやポリフルオレンベースのブロックコポリマーであってもよい。該ポリマーは、例えばF8またはF8T2であってもよい。

#### 【0025】

半導体ポリマーは、好ましくは溶液から被着させることができる。半導体ポリマーは、非極性有機溶媒に可溶性であるが、極性溶媒に不溶性であることが好ましい。

#### 【0026】

この方法は、第二ポリマー層の溶液被着によってトランジスタの活性界面を形成する工程を含むことができる。第二ポリマー層は、第二ポリマー層を被着する前に、不溶性に変えられてはいない溶液処理ポリマー層の上に被着することができる。溶液処理層は、前述した整列層および／または半導体活性層であってもよい。

#### 【0027】

第二層は、トランジスタのゲート絶縁体を提供し得る。第二層は、前記溶液処理ポリマー層が可溶性でない極性有機溶媒から被着することができる。第二ポリマー層の溶液被着は、好ましくは前記整列工程の後で行われる。第二層は、イソプロパノールまたはブタノールなどのアルコール溶媒に可溶性であってもよい。第二層は、ポリビニルフェノール（PVP）を含むことができる。

#### 【0028】

本発明のある態様では、上述のトランジスタを備えた論理回路も提供する。こ

の論理回路は、少なくとも一つの光学デバイスを具備することができる。本発明のある態様では、例えば、ディスプレイにおけるピクセルの電圧保持回路の一部として、上述したトランジスタを備えた活性マトリックス・ディスプレイをも提供する。

#### 【0029】

本発明の更に進んだ態様によると、第二ポリマー層の被着前に、不溶性に変えられていない溶液処理ポリマー層の上に直接ポリマー層を溶液被着することによって、デバイスの活性界面を形成する工程を含む電子デバイス（例えば、トランジスタ）の製法を提供する。

#### 【0030】

本発明の更に進んだ態様によると、ポリマーを含む半導体活性層を有する電子デバイスを製造する方法であって、ポリマーを液晶相とすることによって、ポリマー鎖に平行整列を誘導することを含む方法を提供する。

#### 【0031】

本発明の更に進んだ態様によると、ポリマーを含む半導体活性層を有する電子デバイスを製造する方法であって、ポリマーを液晶相とする工程を含む方法を提供する。

#### 【0032】

本発明の更に進んだ態様によると、ポリマーを含む半導体活性層を有する電子デバイスの製法であって、ポリマーを液晶相とすることによって、領域内でポリマーの鎖を整列させることを含む方法を提供する。

#### 【0033】

該ポリマーを含む半導体活性層を有する電子デバイスの製法は、ポリマーを液晶相とすることによって、電子デバイスの層内の好ましい一軸方向に配向した一領域としてポリマー鎖を整列させることを含む。

#### 【0034】

前記本発明のさらに進んだ態様のうち、好ましい態様には、上述した本発明の態様に類似した全ての態様が含まれる。

#### 【0035】

次に、一例として添付の図面を参照しながら本発明を説明する。

#### 【0036】

本発明の方法は、例えばトランジスタ、特にポリマー薄膜トランジスタ（TF T）などの電子デバイス内の活性半導体層として用いるのに適した一軸整列ポリマーを製造する手段を提供する。この方法には、液晶相によるポリマーの整列が含まれる。

#### 【0037】

活性層の如くポリマーを用いて製造されるこうしたTF Tなどのデバイスにおいて、電流は、好ましくはポリマー鎖に優先的に沿うか、またはポリマー鎖に優先的に垂直であるかのいずれかである（図1）。このことによって、適切な方向での電荷輸送特性の有用な均一性が生じる。

#### 【0038】

ポリ-9, 9-ジオクチルフルオレン（F8）などのポリフルオレンベースのホモポリマーおよびポリ（9, 9-ジオクチルフルオレン-co-ジチオフェン（F8 T2）などのブロックコポリマーについて、特に、本方法を以下に説明する。これらの主鎖LCポリマーは、それぞれ160℃（F8）および265℃（F8 T2）より高いネマチックLC相を示す。しかしこの方法は、これらの材料又はこれらのタイプの材料に限定されず、広範な硬質棒状（rigid-rod）およびLCポリマーに適用できる。

#### 【0039】

本方法における重要な好ましい1つの工程において、高分子ゲート絶縁体を整列半導体ポリマーの上に溶液被着させることにより被着し、半導体と絶縁体の間に階段状の活性界面を形成することができる。

#### 【0040】

次に、トップゲート薄膜トランジスタ（TF T）構造を有する整列ポリマーFE Tの構成を説明する（図1参照）。これに代えて、他のデバイスや他の構成のデバイスを製造することもできる。第一の工程において、薄い（500 Å）ポリイミド前駆体フィルム（Merck ZLI 2630 Polyimide kit）をガラス基板（7059ガラス、Corning）の上にスピンコーティングし、65℃で15分間、そして

300℃で1時間加熱することによってポリイミドに転化させる。このポリイミド前駆体物質は、熱安定性およびガラス転移点が高く高温で良好な整列力を生じることから選択した。他の材料を用いることもできる。その後、ポリイミドフィルムは、メカニカルドラムに搭載されたナイロン布で機械研磨し、以下に説明するような整列層として作用するようにした。こうした整列層を製造するために適した手順は、M. Grellら、Adv. Mat. 9, 798 (1998)に記載されている。粒子は、得られるデバイスの欠陥とゲート漏れの主な原因になると考えられるので、研磨処理中における粒子汚染を最小にするよう注意することが望ましい。

#### 【0041】

上記技術に代えて、整列層を作製するその他の技術を採用してもよい。特に魅力的な技術は光整列であり、これは、光整列が、フィルムに機械的損傷を与える原因となってデバイスの収率を低下させ得る機械的な整列処理を一切含まないためである (M. Schadtら、Nature 381, 212 (1996))。

#### 【0042】

ソース／ドレイン金電極が、シャドーマスクを通した蒸着または通常の写真平板のいずれかによって、ポリイミド／ガラス基板上に設けられる。金電極の写真平板パターン付けには、剥離 (lift-off) 技術が好ましい。金フィルムの直接エッチングは、おそらく、エッチング溶液 (王水) に晒した時のポリイミド表面の変質により、ベースポリイミドの整列能力に悪影響を及ぼすことが分った。フォトレジストと金フィルムを剥離するアセトン溶媒だけにポリイミドの表面を晒す剥離技術を採用すると、ソース電極とドレイン電極間のLCポリマーの整列 (図3) は、ソース／ドレイン電極のない平面基板と同程度に高かった。

#### 【0043】

ポリスチレンスルホネートをドーブしたポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT/PPS) 等の如き電導性ポリマーを直接インクジェット印刷する方法など、その他の電極被着およびパターン付けを採用してもよい。同基板上のデバイスは、TFTチャネルが、研磨方向に平行または垂直のいずれかであるように定められる。

#### 【0044】

次の工程として、LC半導体ポリフルオレンポリマーを、混合キシレン中の1質量%溶液から、スピンコーティングによって被着する。ポリマーフィルムの厚さは約150～1000 Åである。薄いポリマーフィルムは、半導体フィルムの大部分を通してソース/ドレイン接点から活性界面に電荷担体を輸送することによって生じる接触抵抗を最小にするうえで好ましい。その後、ポリマーフィルムを、200℃で24～48時間(F8)および280℃で1～15分(F8T2) 夫々加熱してLC層とする。アニーリング中、ポリマーは、研磨ポリイミドの表面上に整列する。その後、室温にすばやく急冷することによって、フィルムをガラス状にする。急冷は、基板を高温状態から室温の金属表面にすばやく移すことによって行う。急冷工程は、LC層の一軸整列を保持し、結晶化、およびフィルムがLCと結晶相の間の相転移を経てゆっくりと冷却されるときに形成される結晶粒界の形成を抑制すると考えられる。結晶粒界は、電荷担体トラップとして作用し、トランジスタの性能に悪影響を及ぼすことがある。アニーリング工程を真空中または不活性雰囲気の中のいずれかで行うことにより、アニーリング工程中にポリマーフィルムの表面が汚染されないように注意する。

#### 【0045】

ポリマーフィルムにおける構造規則性と一軸整列度をさらに向上させるため、追加のアニーリング工程を低温で行うことができる。サンプルは、整列後に飽和溶媒雰囲気中、高温で保持することもできる。

#### 【0046】

図2は、完成したTFT基板における金属のない領域で測定した光吸収スペクトルを示す。2.5～3 eVの間の吸収は、T2ポリマーに属する。吸収は、研磨方向に対し平行な偏光の方が、垂直な偏光よりも強い。この光学的遷移は、ポリマー鎖に沿って偏光するので、本発明者は、ポリマー鎖が研磨方向に対し平行に整列するという結論を下している。吸収スペクトルからの二色性比は約9.6であり、これは、ポリマーフィルムが有する高い一軸整列度の一つの基準となる。

#### 【0047】

図3は、一軸整列T2層を有する完全なTFTデバイスにおけるチャネル領域



の光学顕微鏡写真である。この画像は、ガラス基板を経て反射モードで見たものである。交差した偏光子の下では、一体化された金ソース／ドレイン電極は黒く見える。偏光子がラビング方向（s）に対して45°の角度（チャンネル長Lと平行）をなす場合、入射光の偏光面は一軸整列ポリマーフィルムを通過するときに回転し、反射光の幾らかは第2偏光子を通過することができる。結果として、このフィルムは黒いソース／ドレイン電極の間で明るく見える（図3a）。しかしながら、交差した偏光子の一方がラビング方向に沿って配向する場合、入射光の偏光の回転は起こり得ず、チャンネル領域も黒く見える（図3b）。図3bでは、Auフィンガとチャンネル領域とのコントラストを明らかにするため、図3aよりも入射光の強度を高めている。これらの観察は、ポリマー鎖がTFETのチャンネルで一軸に整列していることを明瞭に示す。

#### 【0048】

活性半導体ポリマーの整列の加工とアニール工程の後、頂部にゲート絶縁層と金属ゲート電極を溶液被着させることによってTFETデバイスを完成させる。整列LCポリマーフィルムの頂部表面上でのトランジスタ・チャンネルの製造を可能にするため、幾つかの重大な問題を解決しなければならなかった。最適な電気特性を有するデバイスを形成するには、（a）下層がゲート絶縁体の被着に用いられる溶媒に溶解も膨潤もせず、かつ（b）下層上での溶液の湿潤特性が滑らかで連続的な絶縁フィルムの被着を可能にすることが非常に好ましい。

#### 【0049】

TFET内を流れる電流は、蓄積層が形成される活性半導体とゲート絶縁体との間の界面の、典型的には10nm厚の界面層に限定されるため、上記特徴（a）が特に重要であることは強調されるべきである。該TFETの性能は、該界面層の構造的及び電気的特性によって決定され、それに対し半導体層の殆どの特性は、二次的な重要性を有するのみである。該TFETの性能は、活性界面の構造的特性と急峻性に対して非常に敏感である。溶液被着中における半導体と絶縁体の間で生じる如何なる混合も、界面の粗さと蓄積層の電気特性を劣化させる。好ましい前記特徴（b）は、ゲート絶縁層がピンホール無しに滑らかで連続的であり、かつ強電場を印加して蓄積層を形成することを可能にするため、高誘電度を有する

ことが必要であることを意味する。

#### 【0050】

上記好ましい特徴(a), (b)は、ここに示されるように液晶ポリマーTF Tの製造に関連するだけでなく、トップゲート構造を有し溶液加工される総ポリマー(all-polymer)TF T(図4b)一般に、及び、より一般的なボトムゲート構造を有するデバイス(図4a)に適用される。

#### 【0051】

総ポリマーTF Tを製造するための従来のアプローチでは、前駆体経路が使用されている。可溶性前駆体材料を第1層として溶液被着した後、通常の有機溶媒に可溶性でない最終ポリマーに変性する。この変性には、可溶化側基の除去や、より強固なポリマー骨格を形成する鎖内反応や架橋反応を含み得る。この変性は、一般に加熱処理及び/又は化学試薬に晒すことを含む。ボトムゲート総ポリマーTF Tを製造するのに、前駆体経路(precursor-route)絶縁層(図4a)、例えば、ポリイミド(Z. Baoら, Chem. Mat. 9, 1299 (1997))が用いられている。トップゲートデバイスには、活性半導体としての前駆体経路ポリチエニレンービニレン(PTV)が用いられている(C. Druryら, APL, 73, 108 (1998))。しかし前駆体経路(precursor route)の使用は、半導体ポリマーと絶縁ポリマーの選択を厳しく制限する。高移動度ポリー3-ヘキシルチオフェン(P3HT)のような多くのポリマーについては、適切な前駆体経路は知られていない。我々の知る限りでは、可溶性ポリマーを活性半導体として有する総ポリマートップゲートFETは製造されていない。十分に急峻な界面を溶液被着技術によって形成できることは明らかでなく、かつ未だに示されていない。

#### 【0052】

ここでは、我々は、極性及び非極性溶媒に対し異なる溶解度の半導体ポリマーと絶縁ポリマーを用いることにより、溶液加工可能なポリマーで高移動度総ポリマートップゲートTF Tを製造し得る方法を示す。我々は、極性溶媒、例えば、ジメチルホルムアミド(DMF)、プロピレンーグリコールーメチルーエーテルーアセテート(pygmea)、水、またはアルコールに対して低い溶解度を有する非極性半導体共役ポリマー、例えば、P3HT、F8、F8T2またはポリ

(9, 9'-ジオクチルフルオレン-co-N-(4-ブチルフェニル)ジフェニルアミン) (TFB) を用いる。我々は、極性溶媒に溶解し得る絶縁ポリマー、例えば、ポリヒドロキシスチレン (別名、ポリビニルフェノール (PVP))、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 又はポリイソブチルメチルメタクリレート (PiBuMA) を用いる。PVP は、前駆体経路によって製造される不溶性半導体ポリマー (PTV) と組み合わせて、総ポリマートップゲート TFT を製造するのに用いられている (C. Drury ら, APL 73, 108 (1998))。

#### 【0053】

特定の溶媒/絶縁ポリマーの組合せは、その溶媒の極性と、下層半導体ポリマーの表面上での溶液の湿潤特性に従って選択される。アルコール、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、またはイソプロパノールが特に適していることが見出されている。大部分の非極性半導体ポリマーは、アルコールに対し非常に低い溶解度を有する。これは、部分的にはアルコールのヒドロキシル基が高度に極性であるためであり、部分的には溶液中におけるアルコール分子間の水素結合のためである。これは、水素結合に関与し得ない疎水性ポリマーの溶解度をさらに低下させる。アルコール中において、PVP のような絶縁ポリマーの溶液は比較的高い粘性を示す傾向もある。これは、部分的には、溶液中のアルコール溶媒分子と PVP ポリマーのヒドロキシル基との水素結合のためであると考えられる。適度に高い粘性は連続する平滑なフィルムの被着を容易にし、これは非極性基板上での極性溶液の湿潤問題の克服に役立つ。沸点の異なるアルコールを用いることができる。ブタノールのような高沸点アルコールから製造されるフィルムは、イソプロパノールやメタノールのような低沸点アルコールから製造されるものよりも平滑なフィルム形態となる傾向がある。しかし、異なるアルコール溶媒を用いて被着した同じゲート絶縁ポリマーで製造したデバイスでは、TFT 移動度に大きな相違はみられなかった。これは、活性界面の一体性と急峻性がアルコール溶媒で十分に維持されることを表わしている。

#### 【0054】

他の極性溶媒、例えば、ポリプロピレングリコール-エーテル-アセテート (

pygmea)も好ましく使用されている。このデバイスは合理的に機能するが、そのTFT移動度は、典型的には、アルコール溶媒を用いるものより2ランク低い因子であった。これは、極性pygmea溶媒中でのポリフルオレンポリマーの溶解度が僅かに残っていることによる。この仮説を試験するため、F8T2フィルムをpygmea中に数分間浸漬した。フィルムの光吸収スペクトルの僅かな変化が後に観察され、これは溶媒が(溶解または膨潤のいずれかにより)F8T2フィルムの表面と相互作用したことを示している。アルコール溶媒の場合にはそのような変化は観察されなかった。

#### 【0055】

アルコール溶液から被着させたPVPゲート絶縁体を用いて、標準SiO<sub>2</sub>/SiFET基板上に製造した対照デバイスに匹敵する性能のTFTを製造した。PVPの被着に先立って、PVP溶液に用いたのと同じアルコール溶媒で基板をコートし、回転乾燥させる。この工程は、ポリマーフィルムのあらゆるアルコール可溶性残留成分を洗い流すためである。次にPVPゲート絶縁体を、好ましくはイソプロパノール又はブタノールのようなアルコールの5～10質量%溶液からスピンコートする。厚さ1.2μmのPVPフィルムの静電容量は、金属-絶縁体-半導体(MIS)ダイオードでのインピーダンス分光分析による測定で3～5nF/cm<sup>2</sup>のオーダーであり、単純なキャパシタ構造である。200～500nmのより薄い厚みのPVPゲート絶縁体が好ましく、同様に製造される。シャドーマスクを通して金トップゲート電極を被着させることによりこれらのデバイスが完成する。

#### 【0056】

TFTのソース/ドレインとゲート電極は、適切な技術、例えば、インクジェット印刷、ソフト・リトグラフ・パターン形成、またはスクリーン印刷によってパターン形成される導電性ポリマーから製造することもできる。

#### 【0057】

図5は、標準ガラス基板上に(ポリイミド整列層無しに)製造したトップゲートP3HT/PVP TFTの出力特性を示す。このデバイスの特性は、ボトムゲートSiO<sub>2</sub>絶縁体を有する通常のTFT基板に対し同様の被着を行うことに

よって製造されるデバイスに匹敵する。飽和状態 (saturation regime) における移動特性から引き出される移動度は  $0.01 - 0.02 \text{ cm}^2 \text{ V s}$  のオーダーである。このデバイスのOFF導電性 (OFF-conductivity) は、対応するボトムゲートデバイスよりも幾分高く、これは残留酸素によるP3HT表面の表面ドーピングによるものと考えられる。これは特定のデバイスの構造に関連するものではなく、PVP被着の前にP3HTをヒドラジン中で還元脱ドーピング処理に晒すことによって解決できる (H. Sirringhausら, Science 280, 1741 (1998))。

#### 【0058】

更に、F8T2を半導体ポリマーとして用いてデバイスを製造した。整列層の無い単純なガラス基板上で、 $0.003 \sim 0.005 \text{ cm}^2 / \text{V s}$  の移動度とON-OFF電流比は、何れも $\text{SiO}_2$ 上に製造したボトムゲート・トランジスタに匹敵する。

#### 【0059】

これらの結果は、2つの溶液加工ポリマーの間に急峻な界面の形成を可能とし、TFTの蓄積層内に  $> 10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ cm} / \text{V s}$  の高電荷キャリア移動度を得るのに必要な高度の界面オーダーを維持可能にすることを明らかにしている。

#### 【0060】

極性溶媒から高分子ゲート絶縁膜を被着させる手順は、一軸に整列されたLCポリマーフィルムの頂部にトップゲートTFT (薄膜トランジスタ) デバイスを組み立てるのに応用されている。図6は、研磨方向に平行に置かれたチャネルを有する整列されたT2/PVP (ポリビニルピロリドン) のTFTの出力 (a) と転送特性 (b) を示している。そのデバイスの特性は、良好な電流飽和と  $10^4 \sim 10^5$  を超えるオン・オフ電流比を示している。図7は、研磨方向に平行および垂直なチャネルを有する整列されたT2/PVPのTFTデバイスの、飽和状態 (a) と線状状態 (b) における転送特性を比較したものである。そのデバイスを同じ基板上に組み立てる。電流の流れがその研磨方向に沿っている、即ちそのポリマーの骨格の優先方向に沿っている場合、そのトランジスタ電流は、一般的には5～8倍高い。転送特性から求められる移動度は、ポリマー鎖の優先配列の方向に平行な転送の場合には  $0.009 \sim 0.02 \text{ cm}^2 / \text{V s}$ 、垂直方向へ

の転送の場合には $0.001 \sim 0.002 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。

#### 【0061】

これら移動度の値は、一軸配列されたデバイスと同じ熱処理を受けた等方性 TFT デバイスの移動度の値と比較できるが、単一領域の整列を示さない。これらの等方性で多領域のデバイス (devices) (x) は、ポリイミドで被覆されていない基板の領域に調製され、一般に  $\mu_I < \mu_x < \mu_{II}$  の場合、 $\mu_x = 0.003 \sim 0.005 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度を示す。

#### 【0062】

このことは、一軸に整列すると、等方性デバイスに比べて移動度が3倍に著しく改善されることを実証している。しかし該等方性のデバイスでさえ、その F8 T2 フィルムが熱処理を受けていないデバイス ( $\mu_{\text{as-spun}} < 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) よりも、移動度はかなり高く、作動電圧の安定性がよいことを示す。多領域の等方性デバイスでは、その領域の大きさは、光学顕微鏡写真から推定されるように約  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  で、その TFT チャンネルは幾つかの LC 領域境界を含んでいる。これは、ネマチックガラスの LC 領域境界は、アズースパン (as-spun) フィルムの微結晶粒の境界と同じ程度までキャリア・トラップとして作動しないことを示している。

#### 【0063】

移動度の顕著な異方性を観察した結果、ここで実証されたデバイスの構成によって LC 相を形成し、整列層を用いて整列し得る共役ポリマーを用いて、ポリマー鎖に沿って速やかな鎖内の輸送を活用することが可能となる。それはアニーリング手順や研磨手順の最適化、溶媒蒸気で整列されたフィルムの処理を含む整列プロセスの更なる最適化は、そのチャンネル領域と、より高い移動度の二色性比を更に増加させる結果をもたらし得る。

#### 【0064】

他の LC ポリマーも使用可能である。鎖内でより強い相互作用を示し、しかも隣接するポリマー鎖間の電荷キャリアの鎖内ホッピングを容易にする材料には、より高い移動度が期待される。高い移動度を得るための最も望ましい配向は、 $\pi - \pi$  積重ね方向が、その研磨方向に垂直なフィルム面に優先的に配列されている

構造であろう。このことは、そのポリマー骨格の整列方向に垂直な面の分子の異方性と好ましい配向を示す二軸液晶ポリマーを必要とするだろう (A.M. Donald, A.H. Windle, *Liquid Crystalline Polymers*, Cambridge Solid State Science Series, ed. R.W. Cahn, E.A. Davis, I.M. Ward, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1992))。

#### 【0065】

ポリマー鎖に沿った整列の程度をより高め持続性をより長くするLCポリマー (M. Grellら, *Macromolecules* 32, 5810 (1999)) も、より高い移動度を生じるものと期待される。

#### 【0066】

その供給源であるソース/ドレイン電極からの効率的な空孔注入 (hole injection) を可能にするため、そのLCポリマーは、十分低い、好ましくは5.5 eVより低いイオン化電位を有するべきである。そうすれば、無機の金属電極 (金、白金、アルミニウム等) の如き一般的な供給源であるソース/ドレイン電極またはPEDOTの如き伝導性ポリマーの作動機能とよくマッチする。

#### 【0067】

該TFT組立プロセスが適用できる他の種類のLCポリマーとしては、ディスコティック中間相を形成する柔軟な側鎖を持ったディスク型の共役分子がある。その1D柱状スタックに沿って、高電荷キャリアの移動度を得ることができる (D. Adamら, *Nature* 371, 141 (1994))。ヘキサベンゾコロネン (HBC) のようなある種のディスコティック分子では (P. Herwigら, *Adv. Mater.* 8, 510 (1996))、そのカラムに沿った高い移動度を面内のトランジスタ輸送に利用し得るように、該カラムがそのフィルム面に配列される傾向がある (図8)。HBCもまた極性溶媒への溶解度が低い。整列層を用いてディスコティック分子を整列させる技術が開発されている (Mori, Hiroyuki, 欧州特許出願94116645.6; Kamadaら, 欧州特許出願94114956.9)。

#### 【0068】

該デバイスの構成には幾つかの変更が可能である。ソース/ドレイン電極は、LCポリマーの被着後、および整列後に溶着させることができる (図9a)。こ

れは、供給源であるソース／ドレイン電極での電荷キャリアの注入を容易にし、その電極付近でポリマーの整列を改善する。その整列層は、単一層（図9c）または二重層（図9b）の形態のいずれかで、通常のボトムゲート構成におけるゲート絶縁膜そのものとして使用される可能性がある。後者の場合、第二の絶縁層が更なる絶縁耐性を与える。そのボトムゲート構造は、その活性界面の欠陥のために、機械研磨により作成された整列層に比べて適性が劣るかもしれないが、光整列の如き他の整列技術には適していると思われる。

#### 【0069】

本発明によるポリマーTFTの用途としては、ポリマーTFTの論理回路（C. Druryら、APL 73, 108（1998））、または高解像度のアクティブマトリックス表示装置の画素駆動トランジスタ（H. Sirringhausら、Science 280, 1741（1998））がある。そのような表示装置の例は、活性マトリックスLED表示装置、液晶表示装置（LCD）または電気泳動表示装置である。そのポリマー鎖の優先的な一軸整列の方向に沿って高められた電荷キャリアの移動度は、等方性のポリマーフィルムの移動度に比べて、TFTの操作速度と駆動電流を増加させるのに使用することができる。

#### 【0070】

上記の如く使用される半導体ポリマーとしての選択上の好ましい幾つかの態様について記述する。

#### 【0071】

ポリマーは、好ましくは300℃未満、最も好ましくは200/150℃未満の温度で、整列層上でモノドメインを形成し得るようにするべきである。チャージ・キャリアを注入し、安定したTFT特性が得られるようにするには、材料のイオン化ポテンシャルを好ましくは5.8eV未満、好ましくは5.5eV未満、最も好ましくは5.1eV未満とするのがよい。ポリマーは、高温のアニーリング工程中、好ましくは雰囲気（酸素、水）等との化学反応に対し良好な安定性を有しているべきである。ポリマーは4.9eV以上、好ましくは5.1eV以上のイオン化ポテンシャルを有しているべきである。TFTは、 $10^3$ より大きい、最も好ましくは $10^4$ より大きい開閉電流切替比率と、-30V未満、最も好



ましくは $-1.0\text{ V}$ 未満のターン・オン・ゲート電圧を有しているべきである。

#### 【0072】

良好な環境安定性と高い可動性を達成するための好ましい材料は、A及びBブロックの正規の順になったものを含む硬質棒状A-Bブロックコポリマーである。適当なAブロックは、ホモポリマーとして $5.5\text{ eV}$ より高いイオン化ポテンシャルと良好な環境安定性とを有する、高帯域ギャップ(例えば $2.5\text{ eV}$ より大きい)を持った、構造的に良く定義された、ラダー型の1/2部分である。これらの特徴は、独立していてもよく、また組み合わせられてもよい。適当なAブロックの例としては、フルオレン誘導体(例えば米国特許5,777,070に開示されたもの)、インデノフルオレン誘導体、又はフェニレン又はラダー型フェニレン誘導体(例えばJ.Grimmeら, Adv. Mat. 7,292 (1995)に開示されたもの)がある。適当なBブロックは、硫黄又は窒素のようなヘテロ原子を含んだ、より低い帯域ギャップ(例えば $2.5\text{ eV}$ 未満)を有し、またホモポリマーとして $5.5\text{ eV}$ 未満のイオン化ポテンシャルを有する、穴輸送(hole-transporting)の1/2部分である。これらの特徴は、独立であってもよいし、また組み合わせられてもよい。穴輸送のBブロックの例としては、チオフェン誘導体やトリアリールアミン誘導体がある。輸送Bブロックの効果は、ブロックコポリマーのイオン化ポテンシャルを低下させることである。ブロックコポリマーのイオン化ポテンシャルは、好ましくは $4.9\text{ eV} \leq I_p \leq 5.5\text{ eV}$ の範囲にある。そのようなコポリマーの例は、F8T2(イオン化ポテンシャル $5.5\text{ eV}$ )、またはTFB(米国特許第5,777,070号)である。

#### 【0073】

穴輸送の半導体ポリマーの代わりに、可溶性の電子輸送材料を用いてもよい。これらは、キャリア・トラップとして作用する酸素の如き大気中の残存不純物を防止するため、 $3\text{ eV}$ よりも大きい、好ましくは $3.5\text{ eV}$ よりも大きい、高い電子親和性を必要とする。 $5.5\text{ eV}$ よりも大きい高イオン化ポテンシャルを有し、構造的に良く定義されたラダー型のAブロックと、コポリマーの電子親和性を $3\text{ eV}$ よりも高い、好ましくは $3.5\text{ eV}$ よりも高い値まで増大させる電子輸送のBブロックとを有するAB型のブロックコポリマーが好ましい。Aブロック

の例としては、フルオレン誘導体（例えば米国特許第5,777,070号に開示されたもの）、インデノフルオレン誘導体、フェニレン又はラダー型フェニレン誘導体（例えばJ.Grimmeら, Adv. Mat. 7,292 (1995)に開示されたもの）がある。電子輸送のBブロックの例としては、ベンゾチアジアゾール誘導体（例えば米国特許第5,777,070号に開示されたもの）、ペリレン誘導体、ナフタレンテトラカルボキシル・ジイミド誘導体、又はフッ化チオフェン誘導体がある。これらのブロックコポリマーは高温では（F8, F8T2）液晶様の相を表すが、TFBのような他のものは液晶相を形成しない。TFBでは、トップゲートデバイス型に $0.002\text{cm}^2/\text{Vs}$ のフィールド効果の可動性が得られた。TFBの場合は、 $200 \sim 290^\circ\text{C}$ の温度、即ちガラス転移温度より上でアニーリング工程を行い、次いで急速冷却をすれば、可動性と閾値電圧の安定性を向上させることが判った。TFBの場合にはLC遷移は検出できなかったが、トップゲートTFBデバイスのこの改良は、ポリマーが非結晶質のガラス状に形成されたときの、結晶質ドメインの境界のような構造上の欠陥をチャージ捕捉するのを抑制したことに起因するものである。

#### 【0074】

一般にポリフルオレンベースのブロックコポリマーは、従来、ポリマー・トランジスタデバイスに用いられていなかった新しいクラスの共役ポリマーである。上述した理由で、ポリフルオレンベースのブロックコポリマーは、前記デバイスの整列半導体層用の好ましい1つの階級である。

#### 【0075】

本発明は、それが現在クレームされている発明であるかどうかに関わらず、暗黙であろうと明瞭であろうと、本明細書に開示された特徴又はその組合せ、又はその一般化を含み得る。以上の記述に鑑みれば、本発明の範囲内で種々の変更をなし得ることは、当業者にとって明らかであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 LCポリマーTFET用のトップゲートデバイスの構造と、研磨方向に対する基板上のデバイスの配向の略図である。

【図2】 研磨方向に対して平行と垂直な偏光を有する金属のない領域で測

定した一軸整列T2/PVP TFTの偏光吸収スペクトルを示す。

【図3】 クロスした偏光子の下で観察された整列T2/PVP TFTの光学顕微鏡写真を示す。ソース/ドレイン電極は写真平板によって規定された（チャンネル長  $L = 20 \mu\text{m}$ ）。

【図4】 ボトムゲート（a）とトップゲート（b）TFT構造の略図を示す。

【図5】 ガラス基板上のトップゲートP3HT/PVPの出力特性を示す。

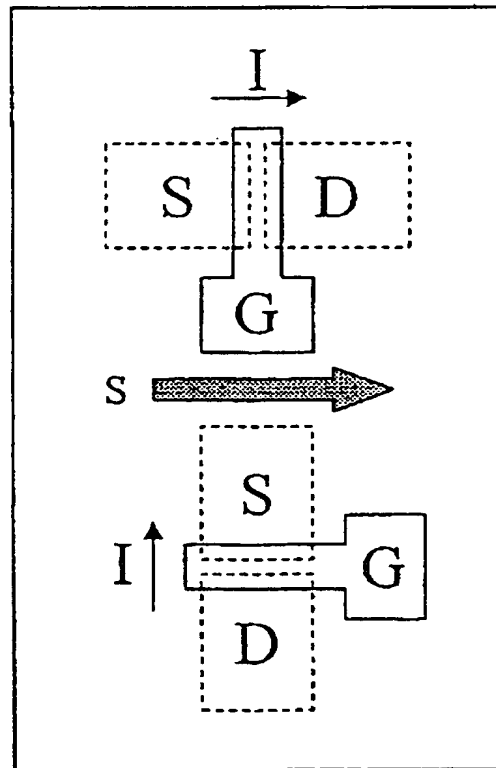
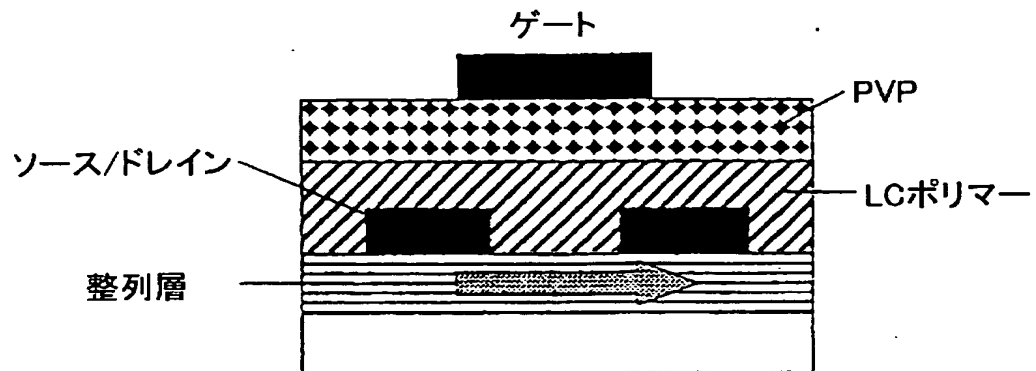
【図6】 整列トップゲートT2/PVP TFT（ $L = 210 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅  $W = 1.5 \text{mm}$ ）の出力特性（a）と移動特性（b）を示す。

【図7】 研磨方向に対し平行および垂直に配向したチャンネルを有するT2/PVP TFT（ $L = 210 \mu\text{m}$ 、 $W = 1.5 \text{mm}$ ）の飽和（a）および直線（b）移動特性を示す。

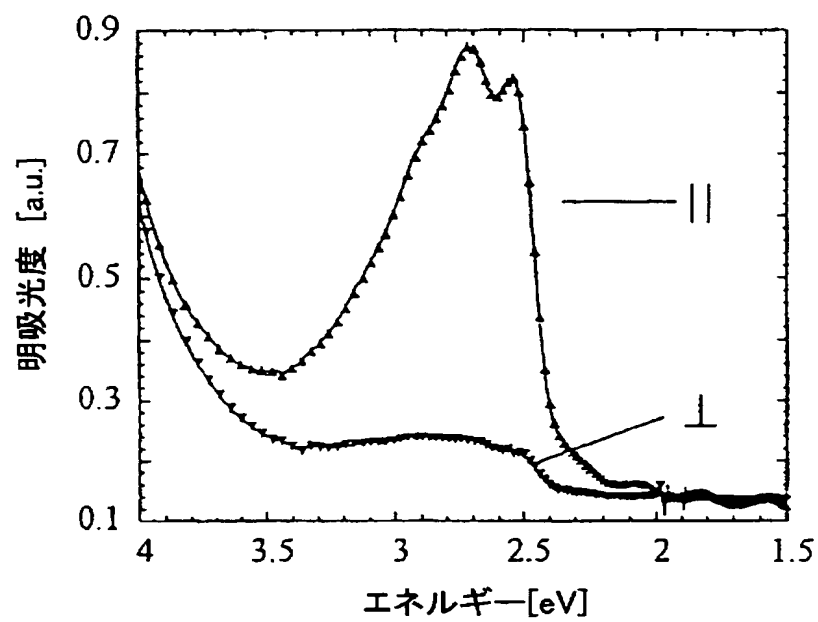
【図8】 ディスコティック液晶分子ヘキサベンゾコロネン（HBC）の構造と、平面内FET電荷輸送の方向に対する整列層上のディスコティックカラムの望ましい配向を示す。

【図9】 整列ポリマーTFTの代替構造を示す。

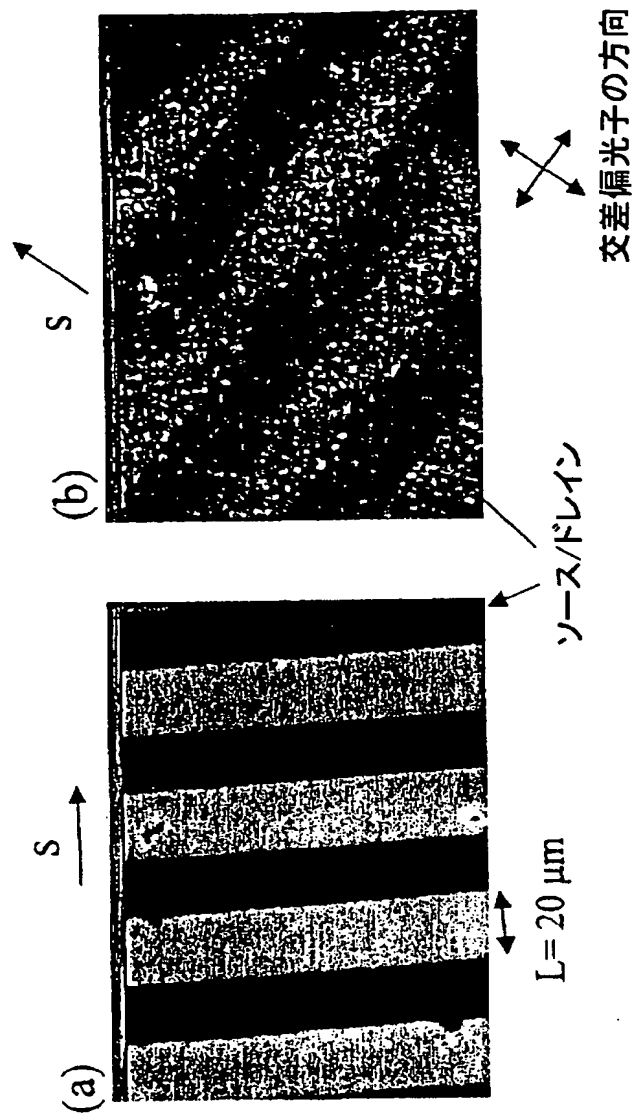
【图 1】



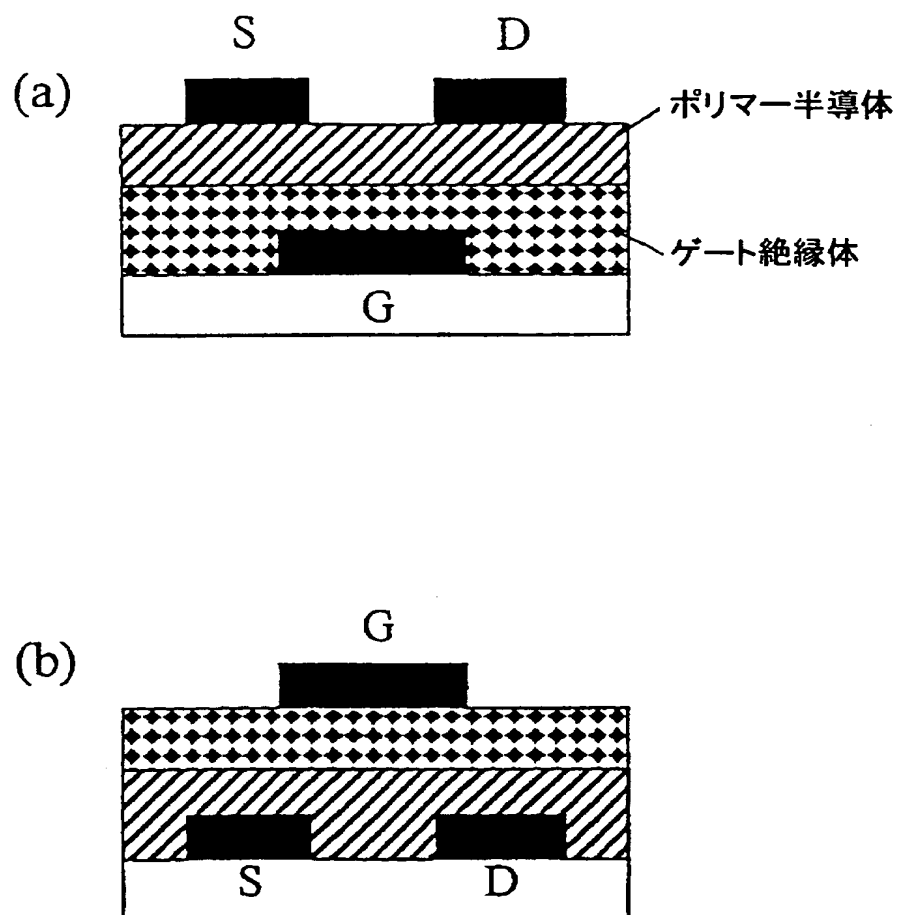
【図2】



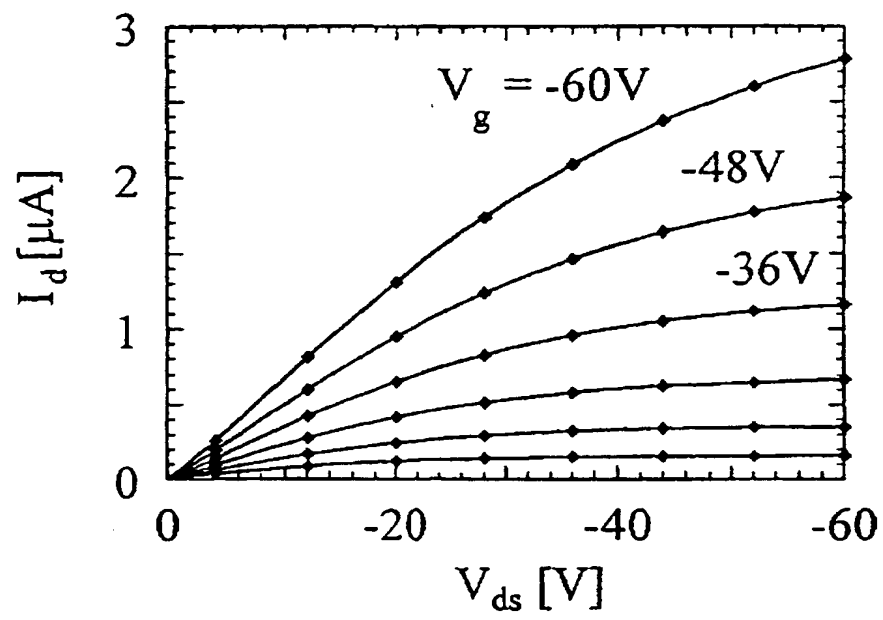
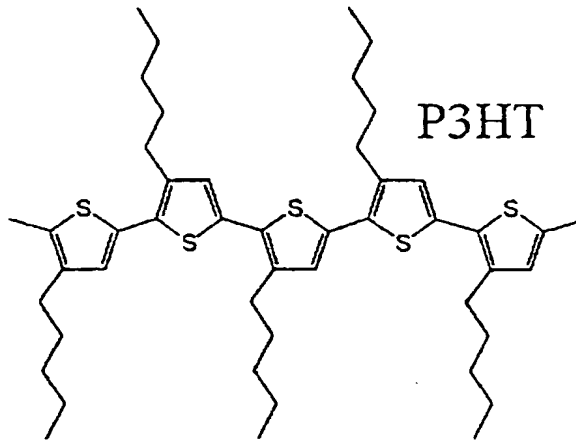
【図3】



【図4】

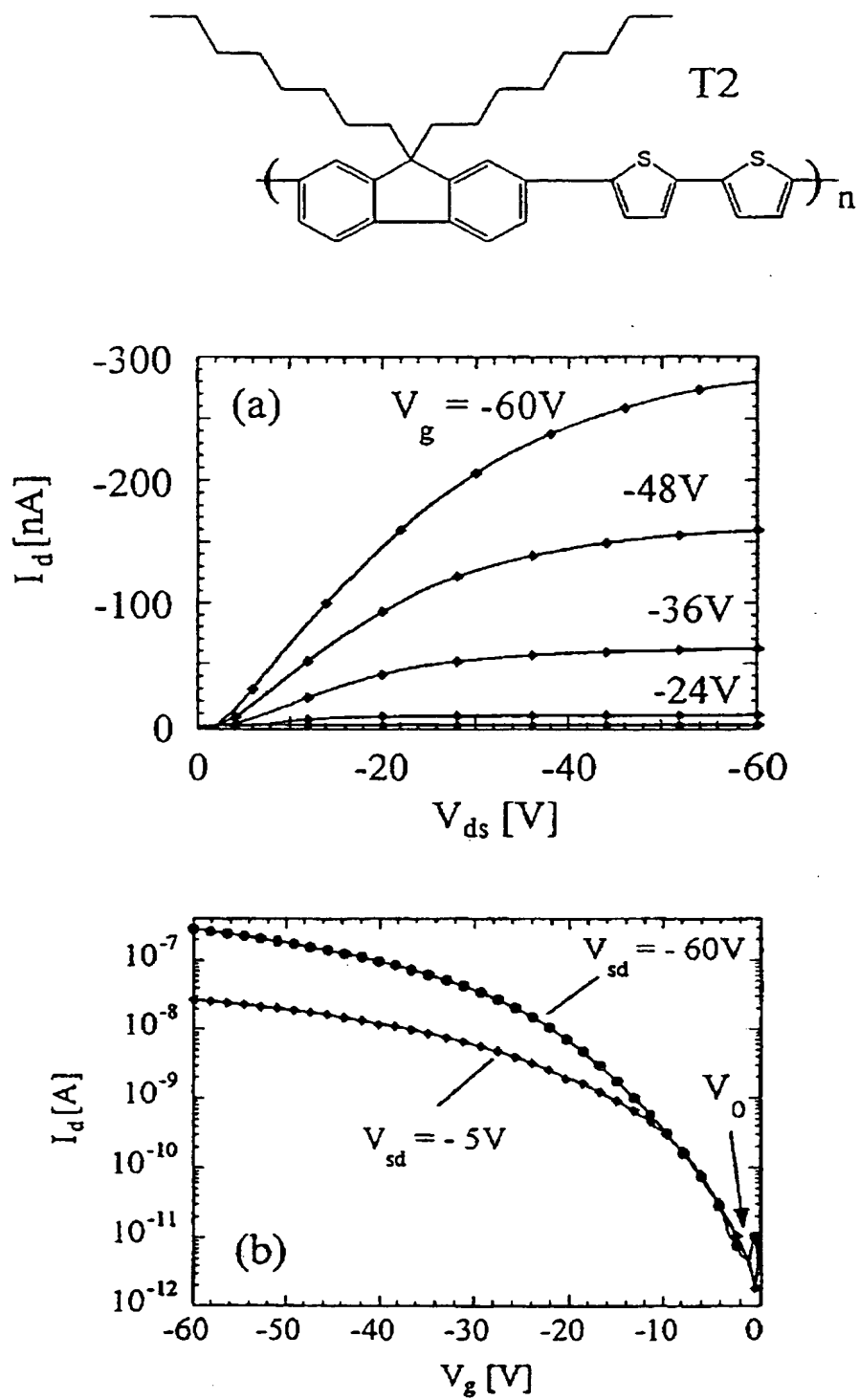


【図5】

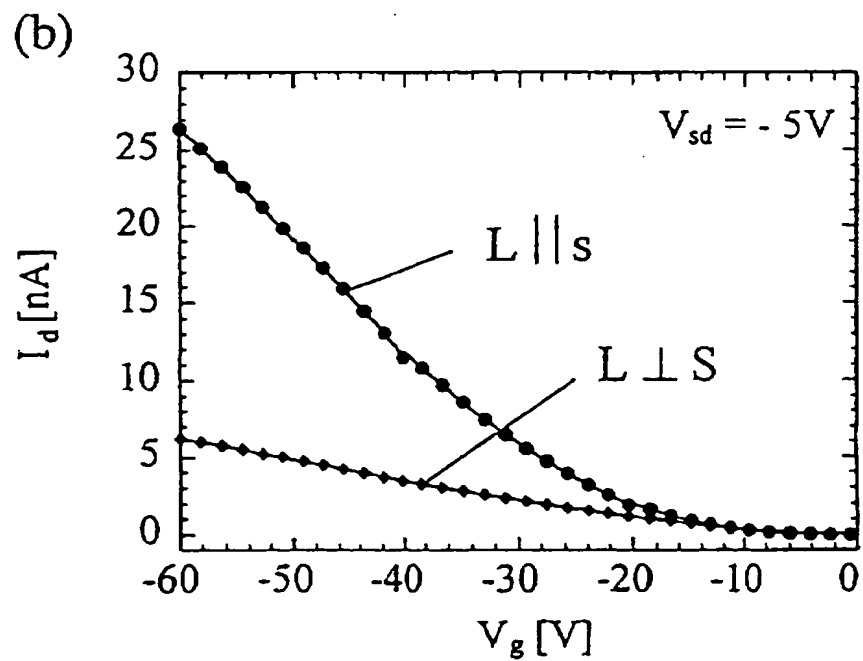
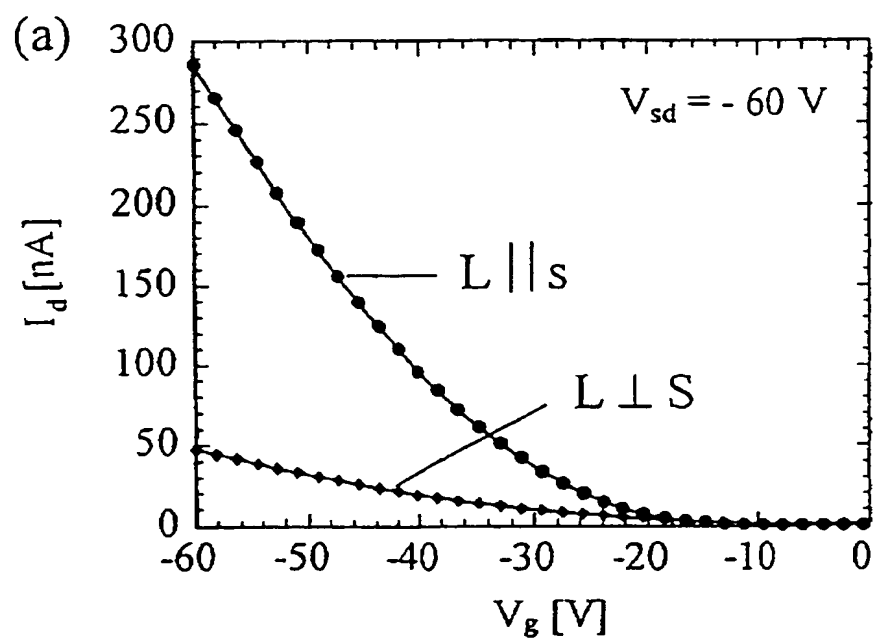




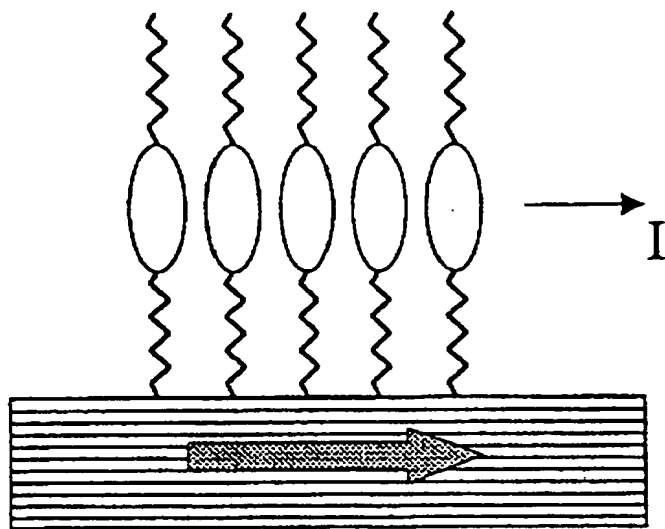
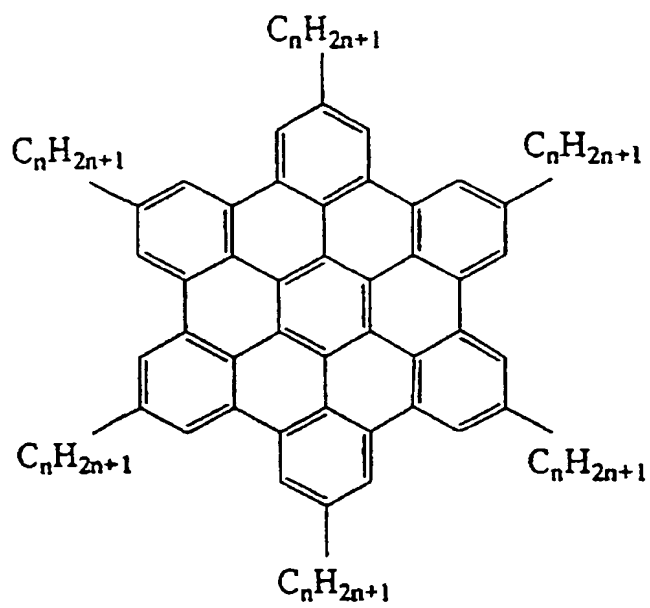
【図6】



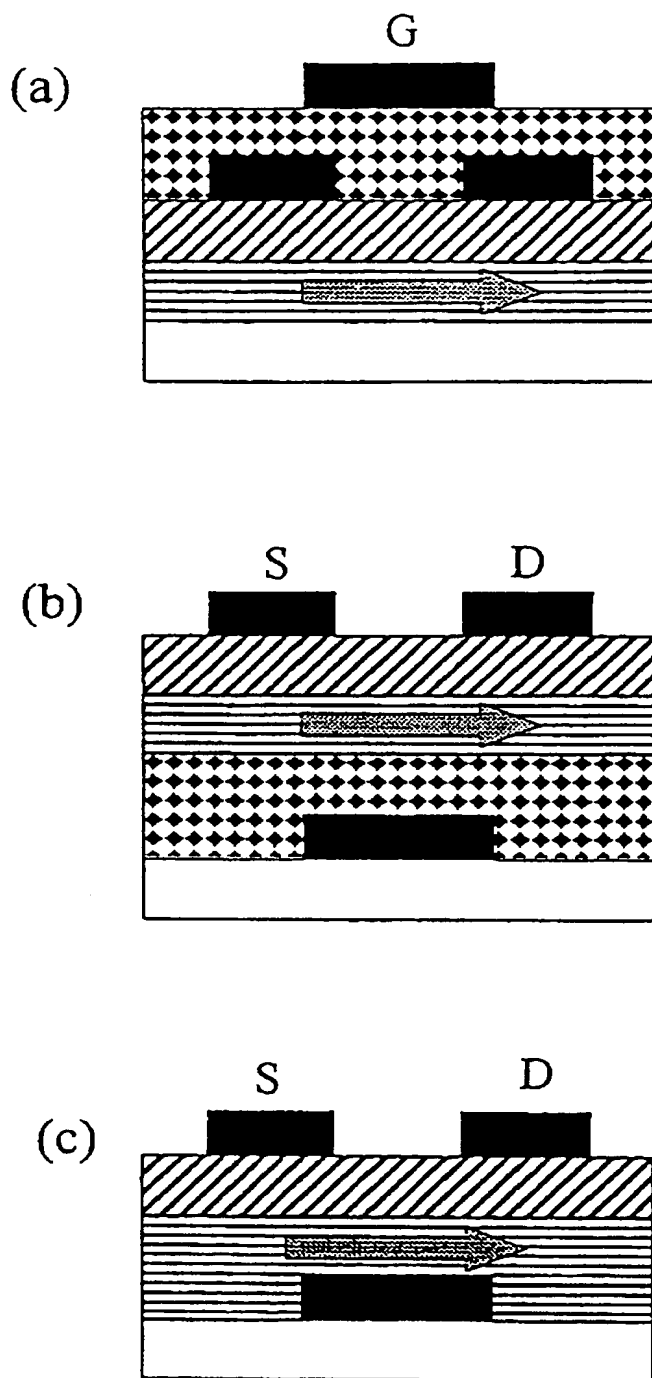
【図 7】



【図 8】



【図9】



【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter- vial Application No  
PCT/GB 00/02404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01L51/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	REDECKER M ET AL: "MOBILITY ENHANCEMENT THROUGH HOMOGENEOUS NEMATIC ALIGNMENT OF A LIQUID-CRYSTALLINE POLYFLUORENE" APPLIED PHYSICS LETTERS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, vol. 74, no. 10, 8 March 1999 (1999-03-08), pages 1400-1402, XP000805915 ISSN: 0003-6951 the whole document	1,3, 8-18, 25-30, 32,33, 36-40, 48-51
X	EP 0 786 820 A (MOTOROLA INC) 30 July 1997 (1997-07-30) abstract	1,2
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2000

Date of mailing of the international search report

13/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Königstein, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.

PCT/GB 00/02404

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GRELL M ET AL: "BLUE POLARIZED ELECTROLUMINESCENCE FROM A LIQUID CRYSTALLINE POLYFLUORENE" ADVANCED MATERIALS, DE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, vol. 11, no. 8, 2 June 1999 (1999-06-02), pages 671-675, XP000850864 ISSN: 0935-9648 the whole document	1,3,8-18
X	SIRRINGHAUS H ET AL: "INTEGRATED, HIGH-MOBILITY POLYMER FIELD-EFFECT TRANSISTORS DRIVING POLYMER LIGHT-EMITTING DIODES" SYNTHETIC METALS, LAUSANNE, CH, vol. 102, June 1999 (1999-06), pages 857-860, XP000934322 ISSN: 0379-6779 the whole document	32,42-44
X	BROWN P J ET AL: "ELECTRO-OPTICAL CHARACTERISATION OF FIELD EFFECT DEVICES WITH REGIOREGULAR POLY-HEXYLTHIOPHENE ACTIVE LAYERS" SYNTHETIC METALS, LAUSANNE, CH, vol. 101, May 1999 (1999-05), pages 557-560, XP000934358 ISSN: 0379-6779 the whole document	1,2
A	GRELL M ET AL: "A GLASS-FORMING CONJUGATED MAIN-CHAIN LIQUID CRYSTAL POLYMER FOR POLARIZED ELECTROLUMINESCENCE APPLICATION" ADVANCED MATERIALS, DE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, vol. 9, no. 10, 8 August 1997 (1997-08-08), pages 798-802, XP000695456 ISSN: 0935-9648 the whole document	
A	US 5 777 070 A (INBASEKARAN MICHAEL ET AL) 7 July 1998 (1998-07-07) example 4	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
information on patent family membersInt. Appl. No.  
PCT/68 00/02404

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0786820 A	30-07-1997	JP 9232589 A	05-09-1997
US 5777070 A	07-07-1998	EP 1025142 A	09-08-2000
		WO 9920675 A	29-04-1999

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 リチャード ジョン ウィルソン  
イギリス国 ドーセット ビーエイチ23  
4エヌキュー クリストチャーチ スマグ  
ラーズ レーン ノース 55ビー

Fターム(参考) 2H092 GA11 JA24 KA01 KA09 KA13  
KA20

4F073 AA32 BA25 BB01 GA05  
5F110 BB01 CC05 CC07 DD02 DD12  
DD25 EE01 FF01 GG05 GG15  
GG25 GG41 GG42 GG58 HK01  
HK02 HK31 HK32 QQ14